

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-103668

(43)Date of publication of application : 06.04.1992

(51)Int.Cl. C08L101/10
 C08L 63/00
 C08L101/06
 C09D201/06
 C09D201/06
 C09D201/10
 C09J201/06
 C09J201/10

(21)Application number : 02-221624

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1990

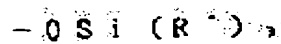
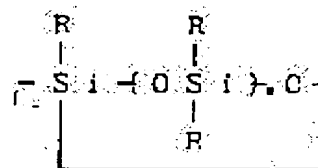
(72)Inventor : KASA TOSHIAKI
 IGARASHI HIROSHI
 OZAKI TORU
 ADACHI YORIYUKI
 OSUMI MOTOHIRO
 MATOBA TAKAO
 KODAMA SHUNICHI
 WATANABE TADASHI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable resin composition having excellent physical properties such as weatherability, resistance to acid and anti-fouling property of a cured film, containing a specific functional group and comprising a resin having a specific organic silane group in side chain and a curable catalyst.

CONSTITUTION: The objective curable resin composition is composed of (A) 100 pts.wt. resin (preferably vinyl-based resin) having ≥ 1 , preferably 2-40 of a silane group selected from hydroxysilane group and a hydrolyzable group (preferably 1-6C alkoxy group or acyloxy group), which are both directly bonded to Si, epoxy group and ≥ 1 , preferably 2-200 OH, and an organic group expressed by formula I and/or formula II [R is C1-8 alkyl, aryl, aralkyl or expressed by formula III (R' is same as R); $a \geq 2$] in the side chain, and (B) 0.01-30 pts.wt., preferably 0.1-10 pts.wt. a curable catalyst, preferably a metallic chelate compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-103668

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 101/10
63/00
101/06

識別記号

L T B
N J M

庁内整理番号

7167-4 J
8416-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)4月6日

※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-221624

⑰ 出 願 平2(1990)8月23日

⑱ 発 明 者 加 佐 利 章 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内
⑱ 発 明 者 五十嵐 浩 史 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内
⑱ 発 明 者 尾 崎 透 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内
⑱ 発 明 者 安 達 順 之 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内
⑰ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

① 同一分子中にヒドロキシシラン基及び珪素
原子に直接結合した加水分解性基から選ばれる1
種以上のシラン基、エポキシ基及び水酸基を必須

官能基成分として含有し、かつ側鎖に

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{Si}-\text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

及び/又は

$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$$

(式中、Rは同一もしくは異なってC₁-aアル
キル基、アリール基、アラルキル基、
-OSi(R^a)_a基を、aは2以上の整数を示
す。ここでR^aは同一もしくは異なってC₁-aアル
キル基、アリール基、アラルキル基を示す。)
基を有する樹脂に、硬化触媒を配合してなる硬化

性樹脂組成物。

② 請求項1記載の組成物に、硬化触媒を配合
してなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術及びその課題)

官能基として水酸基を有する樹脂の硬化方法と
しては、従来、硬化剤として、ジイソシアネー
ト、メラミン樹脂等を用いる方法が採用されてい
る。しかしながら、ジイソシアネートを用いる場
合には、得られる皮膜の耐候性が不十分となり、
しかも黄変を生じやすいという欠点がある。ま
た、樹脂組成物のポットライフが短く、ジイソシ
アネートの毒性の問題もある。

一方、メラミン樹脂を用いる場合には、140
℃程度以上の高温での焼付けが必要となり、
得られる被膜の耐酸性、耐水性も不十分であ
る。

本出願人は、1液で無毒性であって低温硬化

性に優れた樹脂組成物として、特開昭63-108049号公報、特開昭63-221123号公報に、アルコキシシラン基含有ビニル単量体とオキシシラン基含有ビニル単量体とを単量体成分として含有する共重合体に、金属キレート化合物を配合してなる硬化性組成物を提案した。

しかしながら該組成物は、1液で低温硬化性に優れるが、硬化被膜の耐候性、耐酸性及び耐汚染性が充分でないことが判明した。

本発明の目的は硬化被膜の耐候性、耐酸性及び耐汚染性などの物性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

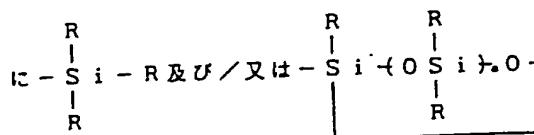
本発明者は、上記問題点を克服した硬化性樹脂組成物を得るために、鋭意研究を重ねてきた結果、特に分子側鎖に有機シラン基を有する樹脂を用いることにより耐候性、耐汚染性、耐酸性などの物性に優れた被膜が形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、同一分子中にヒドロキシシラ

ルオキシ基：アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基などのアシロキシ基及び $-N(R_1)_2$ 、 $-ON(R_1)_2$ 、 $-ON=C(R_1)_2$ 、 $-NR_2COR_1$ (式中、それぞれ R_1 は同一もしくは異なって C_{1-6} のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、 R_2 はH、 C_{1-6} のアルキル基を示す。)で表わされる残基などがある。上記した中でも硬化性及び被膜物性に優れることから C_{1-6} のアルコキシ基及びアシロキシ基が好ましい。

本発明組成物で用いる樹脂は官能基としシラン基、エポキシ基及び水酸基を有し、1分子中にそれぞれ平均約1個以上、好ましくは平均約2～40個のシラン基、平均約1個以上、好ましくは平均約2～40個のエポキシ基及び平均約1個以上、好ましくは平均約2～200個の水酸基を有することが望ましい。これらの官能基が上記した範囲を下回ると硬化性が低下するので好ましくな

い。シラン基及び珪素原子に直接結合した加水分解性基から選ばれる1種以上のシラン基、エポキシ基及び水酸基を必須官能基成分として含有し、かつ側鎖



(式中、Rは同一もしくは異なって C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基、

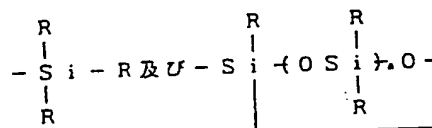
$-\text{OSi}(R')$ 基を、aは2以上の整数を示す。ここで R' は同一もしくは異なって C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。)

基を有する硬化性樹脂組成物並びに、硬化触媒を配合してなる硬化性樹脂組成物に関する。

本明細書において、珪素原子に直接結合した加水分解性基とは、水の存在下で加水分解してヒドロキシシラン基を生成する残基であり、例えば C_{1-6} のアルコキシ基：フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリー

い。

また、該樹脂は上記した官能基以外に前記



(式中、Rは C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基、 $-\text{OSi}(R')$ 基を、aは2以上の整数を示す。ここで R' は同一もしくは異なって C_{1-6} アルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。)基(以下、これらを「有機シラン基」と呼ぶことがある。)を有するものである。

式中 C_{1-6} アルキル基としては、直鎖状もしくは分枝状のものが使用でき、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-オクチルなどの基が挙げられる。またアリール基としては例えばフェニル、トリル、キシリルなどの基が挙げられる。更にアラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどの基が挙げら

れる。上記一般式(4)及び(5)で表わされる基は1分子中に平均約1個以上、好ましくは平均約1～400個有することが望ましい。

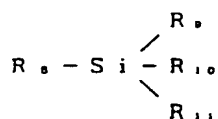
該樹脂の種類は、上記した条件を満足するものであれば特に制限なしに使用でき、例えばビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂などが挙げられる。

上記した樹脂の中でもビニル系樹脂が好ましく、具体的には、例えばシラン基含有ラジカル重合性不飽和単量体(a)、エポキシ基含有ラジカル重合性不飽和単量体(b)、水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体(c)、有機シラン基を有するラジカル重合性不飽和単量体(d)及び必要に応じて他のラジカル重合性不飽和単量体(e)をラジカル反応させて得られる共重合体：予め上記単量体(a)、(b)、(c)及び必要に応じて他のラジカル重合性不飽和単量体(e)をラジカル反応させてシラン基、エポキシ基、水酸基など官能基を有する共重合体を得たのち、このもの

で表わされる化合物が使用でき、具体的には例えばγ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリシラノール、2-スチルエチルトリメトキシシランなどが好適に挙げられる。

また、上記単量体(a)以外にも

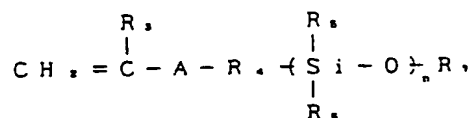
一般式



(式中、R₁は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基もしくはフェニル基を、R₂、R₁₀及びR₁₁

と有機シラン基及び上記官能基と反応する基を有するシラン化合物(f)とを混合し、共重合体の有するシラン基、エポキシ基、水酸基から選ばれる1種以上の官能基の1部を利用し、該官能基が分子中にそれぞれ平均1個以上存在するように両者を反応させることによって得られる共重合体を使用できる。

単量体(a)としては



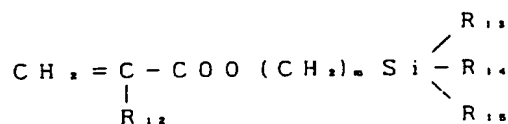
(式中、Aは $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$ 又は $\text{—}\bigcirc\text{—}$ を示す。

R₃は水素原子又はメチル基を、R₄はC₁₋₈の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、R₅及びR₆は同一もしくは異なってC₁₋₈のアルキル基、アリール基、アラルキル基、加水分解性基又はヒドロキシ基を、R₇はC₁₋₈のアルキル基又は水素原子を示す。nは1～10の整数を示す。)

は炭素数1～4のアルコキシル基もしくは水酸基を示す。)

で表わされる化合物(A) 70～99.99.9モル%と

一般式

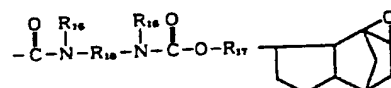
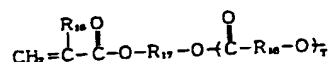
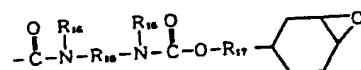
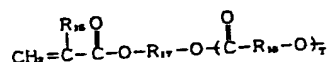
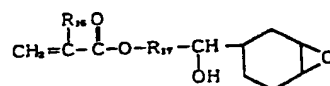
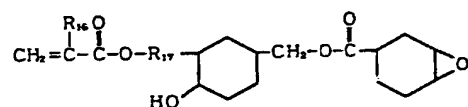
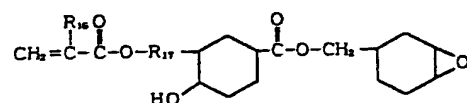
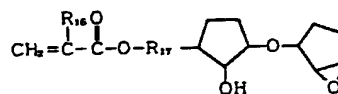
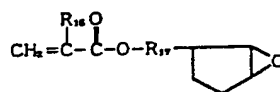
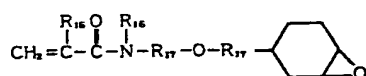
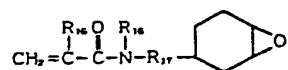
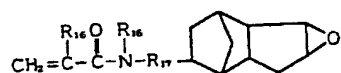
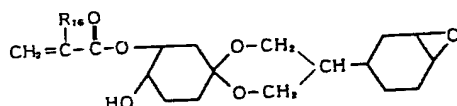
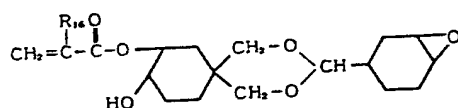
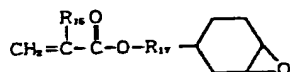
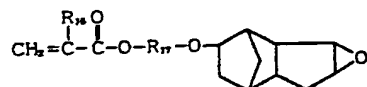
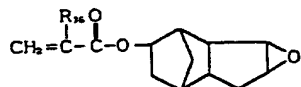
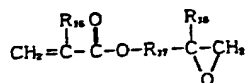


(式中、R₁₂は水素原子もしくはメチル基を、R₁₃、R₁₄及びR₁₅は水酸基、炭素数1～4のアルコキシル基もしくは炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。但し、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のすべてが炭素数1～8の脂肪族炭化水素基であることはない。mは1～6の整数を示す。)

で表わされる化合物(B) 30～0.001モル%とを反応させてなり、該反応物1分子当り、水酸基及びアルコキシル基から選ばれた遊離の官能基が平均2個以上存在し、かつ反応物の平均分子量が400～100,000であるポリシロ

キサン系マクロモノマー（例えば特開昭62-275132号公報に記載のもの）が好適に使用できる。

単量体 (b) としては、

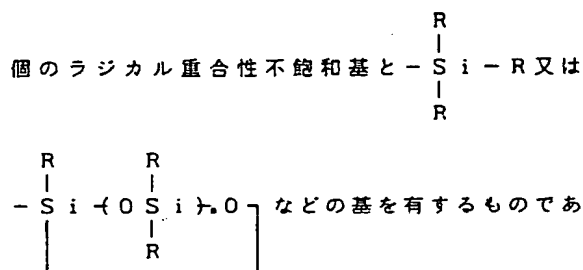


[各一般式中、 R_{16} は水素原子又はメチル基を、 R_{17} は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、 R_{18} は炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。Tは0～10の整数を示す。]

で表わされる単量体（例えば特開平2-73825号公報に記載のもの）が好適に使用できる。上記した中でも硬化性に優れた性質をもつ脂環式エポキシ基含有の単量体を使用することが好ましい。

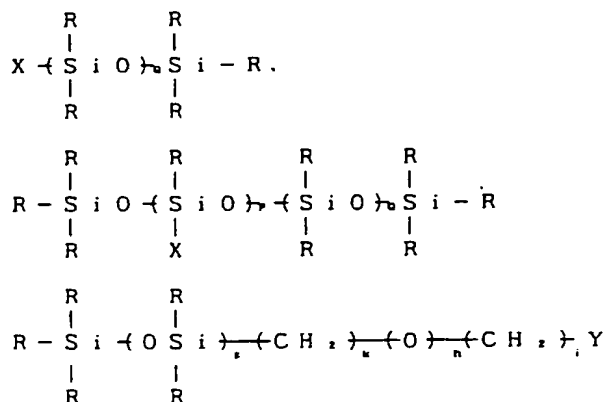
単量体 (c) としては、好ましくは (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの如き (メタ) アクリル酸の C₁₋₆ のヒドロキシアシルエステル：ジエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレートなどの如き (ポリ) アルキレングリコールモノアクリレート：上記ヒドロキシアシルエステル及び (ポリ) アルキレングリコールモノアクリレートと ε カプロラクトン、γ バレロラクトンなどのラクトン類との付加物などが好適に使用できる。

単量体 (d) としては分子末端にそれぞれ 1

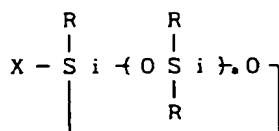


て得られるイソシアネート基含有単量体及び 1 分子中に 1 個以上の有機シラン基と水酸基を有するシラン化合物②とを反応させて得られる単量体などが挙げられる。

上記シラン化合物②～④としては、例えば



などで表わされる直鎖状シラン化合物及び



で表わされる環状シラン化合物などから適宜選択

れば特に制限なしに使用できる。具体的には (メタ) アクリル酸、2-カルボキシエチル (メタ) アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸化合物及び 1 分子中に 1 個以上の有機シラン基と該カルボン酸化合物中のカルボキシル基と反応する官能基 (例えば水酸基、シラノール基、アルコキシシラン基、エポキシ基など) を 1 分子中に 1 個以上有するシラン化合物②とを等モルで反応させて得られる単量体：前記単量体 (c) と 1 分子中に 1 個以上の有機シラン基と該単量体 (c) 中の水酸基と反応する官能基 (例えばイソシアネート基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基など) を 1 分子中に 1 個以上有するシラン化合物③とを等モル反応させて得られる単量体：イソシアネート基含有単量体 (例えば α, α-ジメチルイソプロペニルベンジルイソシアネート、イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルイソシアネートなど) 又は単量体 (c) とジイソシアネート化合物 (例えばイソホロンジイソシアネートなど) とを等モル付加させ

して使用できる。

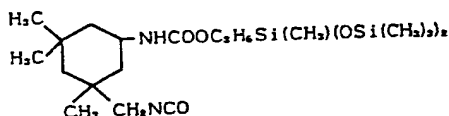
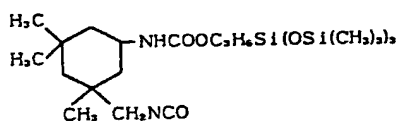
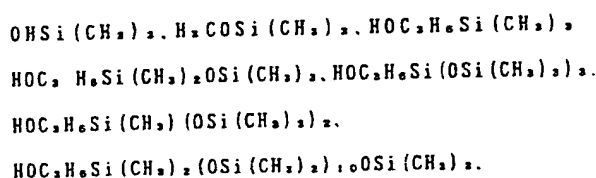
上記各式において、X は水酸基、アルコキシ基、 $-\text{R}^*-\text{OH}$ 、 $-\text{R}^*-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}$ 、

$-\text{R}^*-\text{Z}$ 、 $-\text{R}^*-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^*-\text{NH}-\text{R}^*$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}^*-\text{SH}$ 、 $-\text{R}^*-\text{NCO}$ を示し、R^{*} は C₁₋₁₂ の 2 価の炭化水素基又は O、N で置換した C₁₋₁₂ の 2 価の炭化水素基を示し、Z は環状エポキシ基を示し、Y はカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、 $-\text{R}^*-\text{NCO}$ を示し、R^{*} はイソシアネート残基を示す。Q は 0～300 の整数を、P は 1～10 の整数を、S は 6～300 の整数を、K は 0～6 の整数を、h は 0 又は 1 の整数を、i は 0～6 の整数を示し、そして R、a は前記と同様の意味を示す。

上記式においてイソシアネート残基とは、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とシ●●ン化合物中の活性水素を有する基との反応による結合部及びポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基以外の部分との両者を合せた基を意

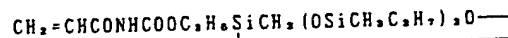
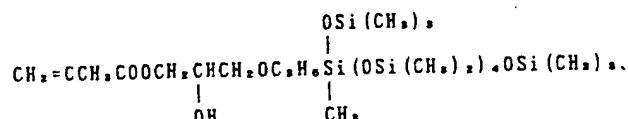
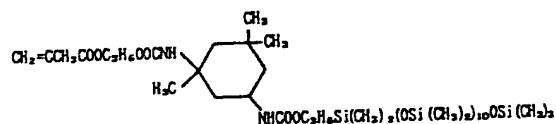
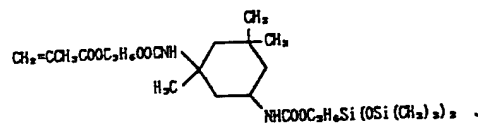
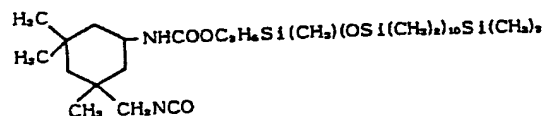
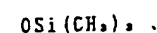
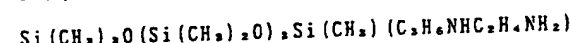
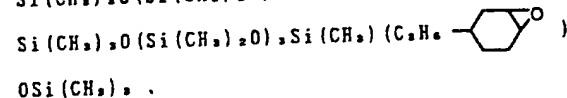
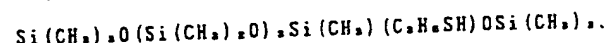
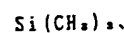
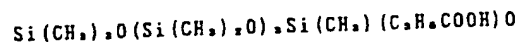
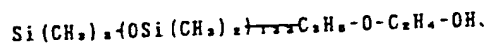
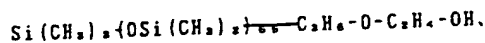
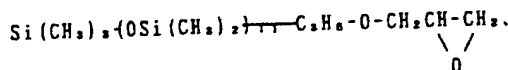
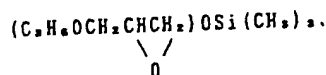
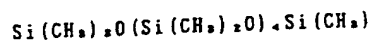
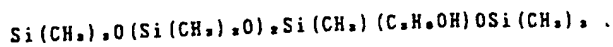
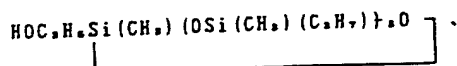
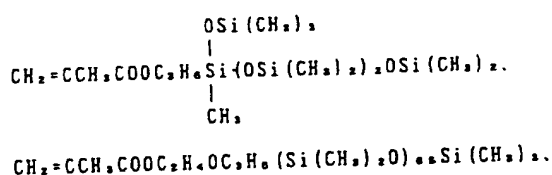
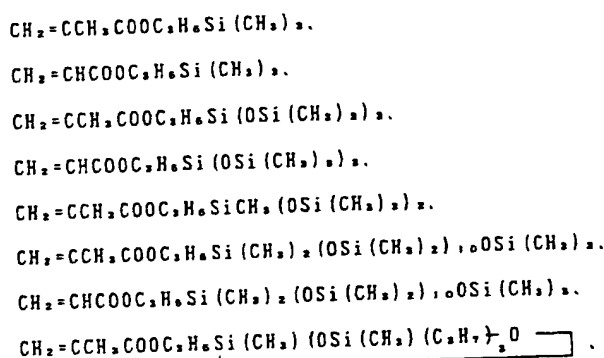
味する。例えば、ポリメチルシロキサン鎖1個と活性水素を有する基（例えば水酸基）1個とを有するシラ化合物1モルとジイソシアネート化合物（例えばイソホロンジイソシアネートなど）1モルとを反応させた場合の、ジイソシアネート化合物中の1個のイソシアネート基とシラ化合物中の活性水素を有する基との反応による結合部及びジイソシアネート化合物中のイソシアネート基以外の部分との両者を合せた基を、R⁻は示すものである。

上記したシラン化合物④～⑥の具体例としては例えば



などが挙げられる。

また、単量体(d)の好ましい具体例としては、例えば



などが挙げられる。

単量体(e)としては

① アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：

例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)ア

クリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；アリル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のアルケニルエステル

② エチレン性不飽和カルボン酸化合物：例えば、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレートなど。

③ ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレンなど。

④ ポリオレフィン系化合物：例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。

⑤ その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロベニルケトン、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シエル化学製品)、ビニル

が、その単量体から得られる重合体粒子は溶解しない有機溶剤中に添加し、重合反応を行なわせることにより非水分散液を製造することができる。非水分散液の粒子成分となるポリマーを形成するのに用い得る単量体の種類としては既に記載したすべての単量体を使用することができる。好ましくは粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわちメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのモノマーを多く含んでいることが好ましい。又、非水分散液の粒子は必要に応じ架橋させておくことができる。粒子内部を架橋させる方法の一例としてはジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタ

プロピオネート、ビニルピバレートなど。

シラン化合物(f)としては、前記シラン化合物④～⑥から適宜選択して使用できる。

樹脂は、一般的な方法・条件で製造することができ、その平均分子量は約3,000～100,000の範囲が望ましい。

本発明樹脂組成物は、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素等に、溶解又は分散した溶液型、分散型、非水分散型などの形態で用いられる。

上記した非水分散型の硬化性樹脂組成物は、前記樹脂を分散安定剤とし、該分散安定剤の存在下に、1種以上のラジカル重合性不飽和単量体と重合開始剤とを該単量体と分散安定剤とは溶解する

クリレート等の多官能モノマーを共重合することによって行なえる。

非水分散液に用いる有機溶剤には該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記分散安定剤及びラジカル重合性不飽和単量体に対しては、良溶媒となるものが包含される。一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系またはケトン系溶剤を組合わせたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルピロニトリル)などのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤が挙げ

られ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部当り0.2~10重量部範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定剤樹脂の使用配合は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から選択できるが、一般には該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3~240重量部程度、好ましくは5~82重量部とするのが適当である。

本発明においては、分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させることもできる。

上記した非水分散液の樹脂組成物は有機溶剤に分散安定剤樹脂が溶解した液相中にラジカル重合性不飽和単量体が重合した重合体粒子である固相が安定に分散した非水分散液であって、塗装時の固形分を大幅に上昇させることができ、しかも塗装後の粘度が高くなるためにタレ、流れ等のない仕上がり外観に優れた膜が形成できる。更にその形成された被膜は、被膜の連続相が有機シラン基を有する光、化学的に安定な被膜であり、更に該被膜中の重合体粒子成分が該連続相により安定化さ

れているとともに被膜が粒子成分により補強されているので、耐衝撃性等の機械的特性に優れた被膜が形成できる。

本発明組成物で用いる硬化触媒は樹脂中のシラン基、エポキシ基、水酸基の反応を促進するために使用するものであって、例えばアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、カルシウム、バリウムなどの金属類にアルコキシ基が結合した金属アルコキシド類；該金属アルコキシド類にケト・エノール互変異性体を構成し得るキレート化合物が配位した金属キレート化合物類： $AlCl_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_2$ などの如きルイス酸類；有機プロトン酸（メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸など）、無機プロトン酸（リン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、硫酸など）のプロトン酸類；ケイ酸アルミニウムなどの如き $Si-O-Al$ 結合を有する化合物などが好適に使用できる。上記

した中でも金属キレート化合物が好ましく、更にはジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオニルアセトナト）アルミニウムなどの如きアルミニウムキレート化合物類；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタニウムなどの如きチタニウムキレート化合物類；テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジ

ルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどの如きジルコニウムキレート化合物類などが好適である。

硬化触媒の配合割合は前記樹脂100重量部に対して、0.01~30重量部、好ましくは0.1~10重量部とする。硬化触媒が0.01重量部未満では硬化性が低下し、30重量部を上回ると被膜の耐水性が低下するので好ましくない。

本発明樹脂組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、無機顔料、有機顔料等を配合できる。無機顔料としては、酸化物系（二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム等）、水酸化物系（アルミナホワイト等）、硫酸塩系（沈降性硫酸バリウム等）、炭酸塩系（沈降性炭酸カルシウム系等）、硫酸塩系（クレール等）、炭素系（カーボンブラック等）、金属粉（アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等）が挙げられる。また有機顔料としては、アゾ系（レーキレッド、ファーストエロー等）、フタロシア

ニン系（フクロシアニンプール等）が挙げられる。

本発明樹脂組成物は、100℃以下の低温で容易に架橋硬化させることができ、例えば、何ら加熱せず常温で硬化させる場合には、通常8時間～7日間程度で十分に硬化させることができ、また40～100℃程度に加熱する場合には、5分～3時間程度で十分に硬化させることができる。

本発明樹脂組成物は塗料、接着剤、インキ等に好適に使用できる。本発明樹脂組成物を塗料として用いる場合の塗装方法は特に限定はなく、例えばスプレー塗装、ロール塗装、ハケ塗り等の一般的な塗装方法によって塗装することができる。被塗物としては鉄板、プラスチック素材、木材等、従来塗料が塗られているあらゆるものに塗装することができる。自動車車体の塗装も本発明の樹脂組成物が好適に適用される例である。該自動車車体の塗装は、例えば電着塗膜表面に直接もしくは中塗りを塗装した後、本発明硬化性樹脂組成物を

上塗り塗料として適用できる。該上塗り塗装としては、例えばソリッドカラー、クリア／メタリックベースコート（2コート1ベーク、2コート2ベーク、3コート2ベークなど）などの方式がある。

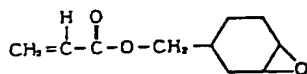
本発明に係る樹脂組成物は、特に側鎖に特定の有機シラン基を持つ樹脂を使用しているので耐候性、耐汚染性、耐酸性などの物性に優れた顕著な効果を発現するものである。

実施例

以下実施例によって本発明を詳細に説明する。実施例中の「部」及び「%」は重量基準である。

1. 共重合体溶液Aの製造

下記単量体組成の共重合体をトルエン／*n*-ブタノール混合溶剤中でAIBN（ α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル）を重合開始剤として用いて、合成した。



(部)

30

γ-メタクリロキシプロピル
トリメトキシシラン

20

2-ヒドロキシエチル
アクリレート

15

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$

10

スチレン

10

n-ブチルメタクリレート

15

得られた共重合体溶液の固形分濃度は50%、溶剤組成はトルエン／*n*-ブタノール＝80／20であり、樹脂の平均分子量は8,000であった。

2. 共重合体溶液Bの製造

共重合体溶液Aの製造において、

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ に代えて

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CONHCOOC}_6\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (ビス(トリメチルシロキシ)-メチル-3-ヒドロキシプロピルシランとメタクリロイルイソシアネー

トとの反応物)を用いた以外は共重合体溶液Aの製造と同様の方法で溶液固形分50%、樹脂平均分子量8,000のものを得た。

3. 共重合体溶液Cの製造

共重合体溶液Aの製造において

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ に代えて

$\text{CH}_2=\text{CHCONHCOOC}_6\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OSiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{O}$

(メタクリロイルイソシアネートと1,3,5,7-テトラメチル-3,5,7-トリプロピル-1-(γ-ヒドロキシプロピル)シクロテトラシロキサンとの反応物)を用いた以外は共重合体Aの製造と同様の方法で溶液固形分50%樹脂平均分子量8,000のものを得た。

4. 共重合体溶液Dの製造

共重合体溶液Aの製造において

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ に代えて

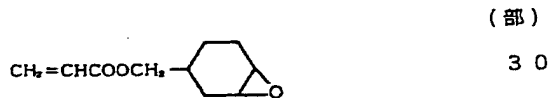
$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を用いた以外は共重合体Aの製造と同様の方法で溶液固形分50%樹脂平均分子量

8,000のものを得た。

5. 共重合体溶液Eの製造

	(部)
メチルトリメトキシシラン	2,720
γ-メタクロキシプロピル トリメトキシシラン	256
脱イオン水	1,134
30%塩酸	2
ヒドロキノン	1

これらの混合物を80℃、5時間反応させた。得られたポリシロキサンマクロモノマーの平均分子量は2,000、平均的に1分子当り1ケのビニル基(重合性不飽和基)と4ケの水酸基を有していた。このマクロモノマー30部と



1,4-ブタンジオールモノ アクリレート	20
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_2$	10
n-ブチルメタクリレート	10

第1表の配合で硬化性組成物を調製した。配合量は固形分で示した。希釈溶剤としてキシレン/n-ブタノール=80/20の混合溶剤を用い、#4 Ford Cupで25秒に粘度調整(25℃)レスプレー塗装用とした。

塗装素材は試験項目によりガラス板、軟鋼板、アルミ板を用いた。

塗装はエアスプレーガンを用いて乾燥後膜厚が約60μとなるよう塗装し、室温で15分間セッティングした後、80℃で30分加温し、硬化させた。

各塗板の試験結果を表2に示す。

AIBN

3

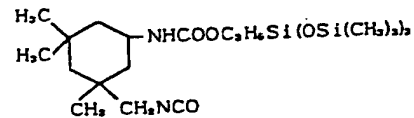
の混合物をキシレン/n-ブタノール=80/20の混合溶剤100部中に120℃で滴下重合し、共重合体溶液Eを得た。

共重合体溶液Eの固形分濃度は50%、樹脂の平均分子量は13,000であった。

6. 共重合体溶液Fの製造

共重合体溶液Aの製造においてトリメチルシランプロピルアクリレートをストックに全量置き換えた以外は共重合体溶液Aの製造と同様にして製造を行なって溶液固形分50%、樹脂平均分子量8,000の共重合体溶液④を得た。

次に得られた共重合体溶液160部に



混合し60℃で3時間反応させ次いでキシレン/n-ブタノールで希釈して固形分50%の共重合体溶液Fを得た。

実施例1~6、比較例1

表 1

硬化性組成物No.	7	6	5	4	3	2	1
共重合体溶液A						200	200
" B					200		
" C				200			
" D			200				
" E							
" F							
" ④							
トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム			2			2	2
トリス(アセトアセトナート)アルミニウム					2		
テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム							
チタン白CR-95 (注2)							60

(注2) 石原産業製チタン白

表-2

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
硬化性組成物No.	1	2	3	4	5	6	7
塗面	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐衝撃性 (cm)	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<
耐酸性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	白化
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	×
耐候性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ツヤび

性能試験

塗面状態：塗面が高光沢でチヂミのないものを良好とした。

耐衝撃性：素材は軟鋼板を用いた。デュボン衝撃試験器を用い、500gのおもりを塗面に落下せしめ、塗膜のフレ、ハガレのない最大落下距離 (cm) を調べた。

耐酸性：素材はガラス板を用いた。試験片を40% H₂SO₄水溶液 (40℃) 中に8時間浸漬し、塗膜外観 (ツヤボケ、白化等) を観察した。

塗面状態：素材は軟鋼板を用いた。塗面状態の異常 (ツヤボケ、チヂミ、フレ、ハガレ等) の有無を調べた。

耐汚染性：ダスト15種 (JIS) 5gを平刷毛を用い塗板上で100往復掃きパネルを水洗後エタノールで拭拭する。そして試験後の塗板を原板との比較により汚染度を評価した。

○：ほとんど差が認められない

×：明らかに汚染が認められる

耐候性：素材はアルミ板を用いた。ザQパネル社製のQUV式ウエザーメーター (紫外線蛍光灯「No. QFS-40、UV-B、波長域320~280nm」) を用いて温度40~70℃で照射 (15分) と結露 (15分) というサイクルを3,000時間繰返した後塗膜劣化の程度を観察した。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 09 D 201/06

識別記号

PDE

PDJ

PDP

庁内整理番号

6770-4 J

6770-4 J

6770-4 J

C 09 J 201/10
201/06
201/10

JAQ

6770-4 J

⑦発明者	大住	元博	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑦発明者	的場	隆夫	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑦発明者	児玉	俊一	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑦発明者	渡辺	忠	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内